

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**



A 8,22

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 10003948 A

(43) Date of publication of application: 06.01.98

(51) Int. Cl. H01M 10/40  
H01M 4/48  
H01M 4/58

(21) Application number: 09074164

(22) Date of filing: 26.03.97

(62) Division of application: 63217295

(71) Applicant: SONY CORP

(72) Inventor: NISHI MIO  
AZUMA HIDETO  
KOMARU TOKUO

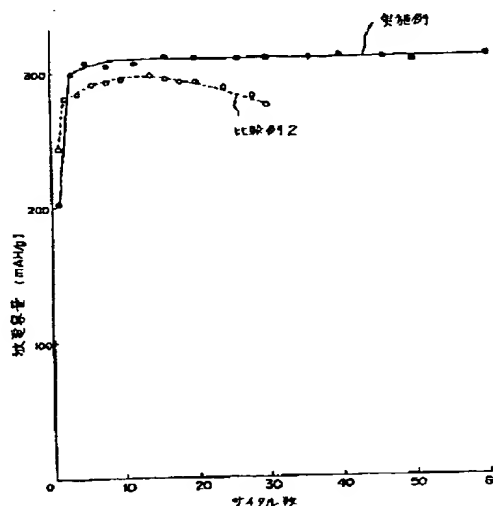
## (54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

## (57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery of an excellent cycle life characteristic and a large discharge capacity.

SOLUTION: A battery comprises a negative electrode comprising carbonaceous material, a positive electrode including Li, and nonaqueous electrolyte, its charge quantity is set at 350mAh/g, and a utilization factor after repetition of 50 cycles of charge and discharge is 95% or more. The utilization factor is expressed by (discharge quantity/charge quantity) $\times$ 100(%). As the carbonaceous material, that having a spacing of 3.70 $\text{\AA}$  or more for face (002), and a true specific gravity of less than 1.70g/cm<sup>3</sup>, which does not have an exothermic peak in the range higher than 700°C by differential thermal analysis, is used.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 10 - 3948

(43) 公開日 平成 10 年 (1998) 1 月 6 日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H01M 10/40			H01M 10/40	7
4/48			4/48	
4/58			4/58	

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平 9 - 74164  
 (62) 分割の表示 特願昭 63 - 217295 の分割  
 (22) 出願日 昭和 63 年 (1988) 8 月 31 日

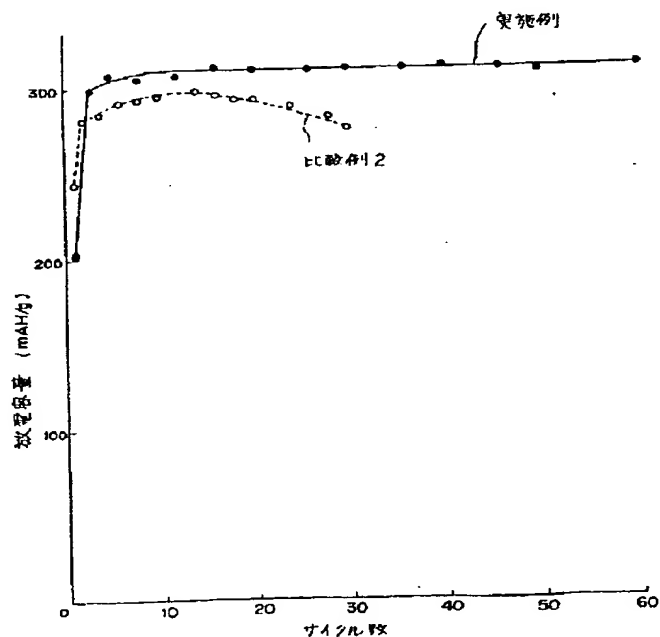
(71) 出願人 000002185  
 ソニー株式会社  
 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 35 号  
 (72) 発明者 西 美緒  
 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 35 号 ソ  
 ニー株式会社内  
 (72) 発明者 東 秀人  
 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 35 号 ソ  
 ニー株式会社内  
 (72) 発明者 小丸 篤雄  
 福島県郡山市日和田町高倉字下杉下 1 - 1  
 株式会社ソニー・エナジー・テック郡山  
 工場内  
 (74) 代理人 弁理士 小池 晃 (外 2 名)

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 サイクル寿命特性に優れ、放電容量も大きな非水電解液電池を提供する。

【解決手段】 炭素質材料よりなる負極と、Li を含んだ正極と、非水電解液とを有する電池であり、充電量を 350 mAh/g とし充放電を 50 サイクル繰り返した後の利用率が 95% 以上であることを特徴とする。利用率は、(放電量/充電量) × 100 (%) で表される。炭素質材料としては、例えば (002) 面の面間隔が 3.70 Å 以上、真密度が 1.70 g/cm<sup>3</sup> 未満であり、且つ示差熱分析で 700℃ 以上に発熱ピークを有しない炭素質材料を用いる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 炭素質材料よりなる負極と、Li を含んだ正極と、非水電解液とを有してなり、充電量を 350 mAh/g とし充放電を 50 サイクル繰り返した後の下記式で示される利用率が 95 % 以上であることを特徴とする非水電解液二次電池。

利用率 = (放電量 / 充電量) × 100 (%)

【請求項 2】 上記炭素質材料は、(002) 面の面間隔が 3.70 Å 以上、真密度が 1.70 g/cm<sup>3</sup> 未満であり、且つ示差熱分析で 700℃ 以上に発熱ピークを有しない炭素質材料であることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解液二次電池。

【請求項 3】 上記正極は、負極炭素質材料 1 g 当たり 250 mAh 以上の充放電容量相当分の Li を含んでいることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解液二次電池。

【請求項 4】 上記正極は、一般式 LiMO<sub>x</sub> (ただし、M は Co, Ni の少なくとも 1 種を表す。) で表される複合金属酸化物であることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解液二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、非水電解液二次電池に関するものであり、特にそのサイクル特性の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 電子機器の小型化に伴い、電池の高エネルギー密度化が要求されており、かかる要求に応えるべく、いわゆるリチウム電池の如き種々の非水電解液電池が提案されている。

【0003】 しかしながら、例えば負極にリチウム金属を使用した電池では、特に二次電池とする場合に次のような欠点を有している。すなわち、

① 充電に通常 5 ~ 10 時間を必要とし、急速充電性に劣ること、

② サイクル寿命が短いこと、  
等である。

【0004】 これらは、いずれもリチウム金属自身に起因するもので、充放電の繰り返しに伴って起こるリチウム形態の変化、デンドライト状リチウムの形成、リチウムの非可逆的变化等がその原因とされている。

【0005】 そこで、これらの問題を解決する一手法として、負極に炭素質材料を用いることが提案されている。これは、リチウムの炭素層間化合物が電気化学的に容易に形成できることを利用したものであり、例えば、炭素を負極として非水電解液中で充電を行うと、正極中のリチウムは電気化学的に負極炭素の層間にドーブされる。そして、リチウムをドーブした炭素は、リチウム電極として作用し、放電に伴ってリチウムは炭素層間から脱ドーブされ、正極中に戻る。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、この種の電池の能力は、負極炭素質材料へのリチウムのドーブ量等によって決まり、従来の炭素質材料を用いた電池では、自ずと限界があるのが実情である。

【0007】 そこで本発明は、前述の従来の実情に鑑みて提案されたものであって、従来のものに比べサイクル寿命特性に優れ、しかも放電容量も大きな非水電解液電池を提供することを目的とする。

【0008】

10 【課題を解決するための手段】 本発明は、上述の目的を達成せんものと長期に亘り研究を重ねた結果完成されたものであって、炭素質材料よりなる負極と、Li を含んだ正極と、非水電解液とを有してなり、充電量を 350 mAh/g とし充放電を 50 サイクル繰り返した後の下記式で示される利用率が 95 % 以上であることを特徴とするものである。

【0009】

利用率 = (放電量 / 充電量) × 100 (%)

20 このように、充電量 350 mAh/g という高充電量域において、50 サイクル後の利用率が 95 % を越える非水電解液二次電池は、報告された例がない。

【0010】

【発明の実施の形態】 本発明の電池は、先にも述べたように、炭素質材料よりなる負極と、Li を含んだ正極と、非水電解液とを有してなり、充電量を 350 mAh/g とし充放電を 50 サイクル繰り返した後の下記式で示される利用率が 95 % 以上であることを特徴とするものである。

【0011】

30 利用率 = (放電量 / 充電量) × 100 (%)

上記のような特性は、例えば炭素質材料を選択することで得られ、例えば、負極に (002) 面の面間隔が 3.70 Å 以上、真密度が 1.70 g/cm<sup>3</sup> 未満であり、且つ示差熱分析で 700℃ 以上に発熱ピークを有しない炭素質材料を用いればよい。

【0012】 負極に使用される炭素質材料の (002) 面の面間隔が 3.70 Å 未満であると、放電容量は減少し、サイクル寿命も従来のものと同程度にまで劣化する。

40 【0013】 同様に、真密度が 1.70 g/cm<sup>3</sup> を越えても、放電容量の劣化やサイクル寿命の劣化が見られる。

【0014】 また、種々の実験を重ねたところ、示差熱分析の結果が電池特性に大きく影響し、700℃ 以上に発熱ピークを有しないことが必要であることがわかった。

50 【0015】 かかる特性を有する炭素質材料としては、フラン樹脂を 1500℃ 未満で焼成して炭素化したものが挙げられる。フラン樹脂 (例えばフルフリルアルコールの重合体) を原料に用いても、焼成の際の温度を 15

00℃以上（例えば1500℃）とすると、示差熱分析において700℃以上（743℃）に発熱ピークが現れ、（002）面の面間隔も3.69Åとなり、良好な炭素質材料は得られない。

【0016】出発原料となるフラン樹脂は、フルフリルアルコールあるいはフルフラールのホモポリマー又はコポリマーよりなるもので、具体的にはフルフラール+フェノール、フルフリルアルコール+ジメチロール尿素、フルフリルアルコール多量体、フルフリルアルコール+ホルムアルデヒド、フルフラール+ケトン類等よりなる重合体が挙げられる。

【0017】一方、正極は十分な量のLiを含んでいることが必要で、Liの量が充放電容量相当で負極炭素質材料1g当たり250mAh未満であると、高容量を確保することが難しい。逆に言えば、本発明は、このような大容量の電池に適用したときに効果が大きく、負極炭素質材料1g当たり250mAh以上の充放電容量相当分のLiを含むという規定は、本発明が対象とする電池における正極側の規定を明示したものである。

【0018】したがって、正極材料としては一般式LiMO<sub>2</sub>（ただし、MはCo、Niの少なくとも1種を表す。）で表される複合金属酸化物やLiを含んだ層間化合物等が好適で、特にLiCoO<sub>2</sub>を使用した場合に良好な特性を発揮する。

【0019】非水電解液は、有機溶媒と電解質とを適宜組み合わせることで調製されるが、これら有機溶媒や電解質としてはこの種の電池に用いられるものであればいずれも使用可能である。

【0020】例示するならば、有機溶媒としてはプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、アニソール等である。

【0021】電解質としては、LiClO<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiB(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>、LiCl、LiBr、CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li等である。

【0022】

【実施例】以下、本発明の具体的な実施例について説明する。

#### 【0023】実施例

フルフリルアルコール500重量部、85%リン酸2.5重量部、水50重量部を混合したものを湯浴上で5時間加熱し、粘稠な重合体を得た。

【0024】次に、反応系に1規定NaOHを加えてpH5まで中和した後、残留水及び未反応アルコールを真空蒸留で除去した。

【0025】さらに、得られたポリマーを500℃で5時間窒素気流中で炭化した後、さらに1100℃まで昇温し、1時間熱処理した。

【0026】このようにして得られた炭素は、乱層構造を示し、X線回折の結果（002）面の面間隔d<sub>002</sub>は3.80Åであった。また、真密度ρは1.55g/cm<sup>3</sup>であった。

【0027】ここで、d<sub>002</sub>の結果は、原子散乱因子（atomic scattering factor）、ローレンツ因子（Lorentz factor）などによる補正を行わず、ピーク位置の回折線に接線を引き、その交点を2θ（回折角）とする簡便法によって求めた。（図5参照）

また、真密度は、200メッシュ以下に粉碎した試料に対して、CCl<sub>4</sub>、CHBr<sub>3</sub>、ベンゼンの混合液を用いて浮沈法によって求めた。

【0028】更に、空気気流中における示差熱分析を行ったところ、発熱ピークは671℃に現れた。

【0029】なお、示差熱分析の条件は、200メッシュ以下に粉碎した試料10mgに対し、空気流量100ml/分、昇温速度10℃/分とした。

【0030】この炭素を用いて、次のような電池を構成した。

【0031】まず、炭素は乳鉢にて粉碎し、篩により分級して390メッシュ以下のものを使用した。この分級した炭素90重量部に対して、結合剤としてポリフッ化ビニリデン10重量部を加え、ジメチルホルムアミドを用いてペースト状にし、ステンレス網に塗布した後、4t/cm<sup>2</sup>の圧力で圧着した。乾燥後、適当な形に打ち抜き負極として使用した。

【0032】一方、正極は次のようにして作成した。すなわちLiNi<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> 91重量部、グラファイト6重量部、ポリテトラフルオロエチレン樹脂3重量部からなる混合物を成型型に入れ、2t/cm<sup>2</sup>の圧力でコンプレッション成形し、円板状の電極とした。

【0033】このようにして得られた正極及び負極を用い、電解液としてプロピレンカーボネート-ジメトキシエタン混合溶媒（容量比で1:1）に1mol/dm<sup>3</sup>のLiClO<sub>4</sub>を加えたものを使用し、コイン型電池を作製して充放電試験を行った。

【0034】なお、電池の活物質使用量は、電気化学当量として正極>>負極となるようにし、電池容量が負極規制となるようにした。また、充電、放電とも電流密度0.53mA/cm<sup>2</sup>で行った。

【0035】サイクル試験の結果を図1に、放電曲線を図2にそれぞれ示す。サイクル試験は、320mAh/gの充電を行い、放電は1.5Vでカットして行った。

【0036】その結果、本実施例電池では、利用率（放電量/充電量×100）が97%で、60サイクルを越えても劣化しないことがわかった。

【0037】そこでさらに、充電量を350mAh/gと

してサイクル寿命を調べた。結果を図3に示す。

【0038】この場合にも利用率は95%と良好で、50サイクル以降で若干の容量劣化が見られるものの、優れたサイクル特性を示した。

#### 【0039】比較例1

従来例として、石油ピッチ系コークスを用いた電池についても比較のためにテストした。

【0040】(002)面の面間隔 $d_{002}$ が3.46 Å、真密度 $\rho$ が2.03 g/cm<sup>3</sup>のコークスを使用し、他は先の実施例と同様の方法で電池を作製した。

【0041】この炭素の空気気流中における示差熱分析の発熱ピークは745℃に現れた。

【0042】得られた電池について、実施例と同様にサイクル試験を行ったが、本例では充電量216 mAh/g、1.5 Vで放電カットとした。結果を図4に示す。

【0043】本例の電池は、図4中曲線Aで示すように、利用率は97%と高かったが、サイクル寿命は短く、20サイクルあたりから放電容量が低下し始めた。

【0044】さらに充電量を247 mAh/gと大きくすると、図4中曲線Bのようになり、最高到達利用率89%、サイクル寿命は2~3サイクル目以降で劣化が激しくなった。

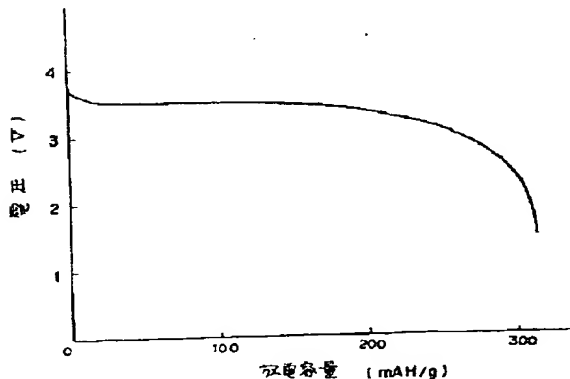
#### 【0045】比較例2

熱処理温度1100℃を1500℃とし、他は実施例と同様に炭素を得た。得られた炭素の形態的パラメータは、面間隔 $d_{002}$  = 3.69 Å、真密度 $\rho$  = 1.60 g/cm<sup>3</sup>であった。

【0046】また、空気気流中における示差熱分析の発熱ピークは679℃および743℃に現れた。

【0047】得られた炭素を用い、他は実施例と同様の方法で電池を作製した。

【図2】



【0048】この電池に対し、実施例と同様のサイクル試験(320 mAh/g 充電, 1.5 V 放電カット)を行ったところ、図1に示すように、利用率93%程度で、15サイクル以降で劣化が始まった。

【0049】これら実施例及び比較例の結果に見られるように、本発明を適用した電池では、放電容量を大幅に改善することができ、しかもサイクル劣化は従来のものより極めて小さい。

【0050】また、特に実施例と比較例2を比較することからわかるように、同じ原料から焼成して得られた炭素であっても、炭素の層間距離が小さくなると放電容量は減少し、サイクル寿命も従来例程度にまで劣化した。

#### 【0051】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、本発明によれば、放電容量が大きく、しかもサイクル寿命が長い非水電解液電池を提供することが可能である。

【0052】また、本発明の電池は、炭素質材料を負極としているので、充電時間が短いという特徴も維持され、この点からも実用性に富んだ電池の提供が可能である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を適用した実施例電池のサイクル寿命特性を比較例のそれと比べて示す特性図である。

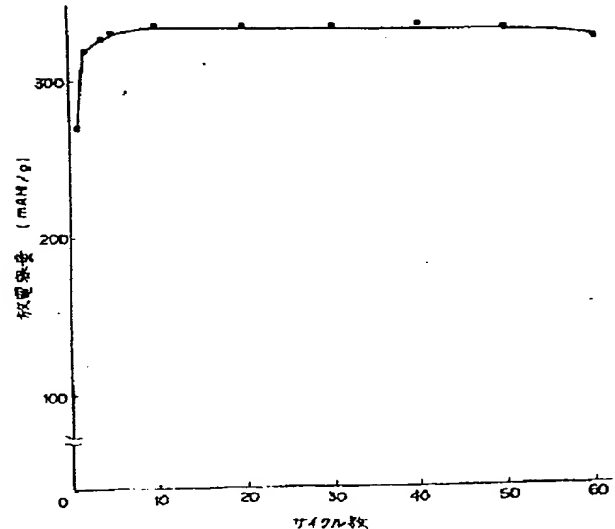
【図2】実施例電池の放電曲線を示す特性図である。

【図3】350 mAh/g 充電としたときのサイクル寿命特性を示す特性図である。

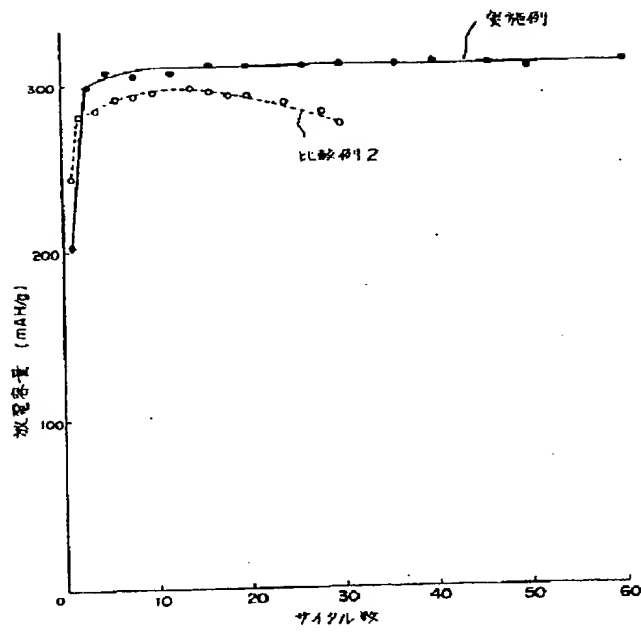
【図4】石油系ピッチコークスを使用した電池のサイクル寿命特性を示す特性図である。

【図5】簡便法による回折角の求め方を説明する特性図である。

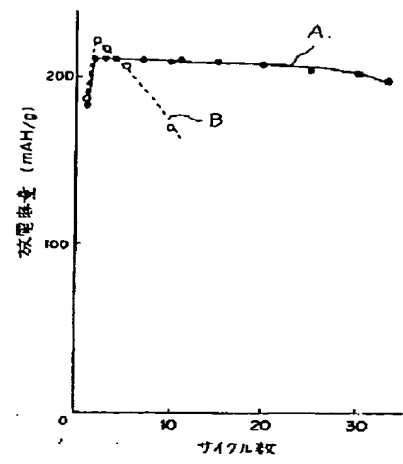
【図3】



【図 1】



【図 4】



【図 5】

